



(19) RU (11) 2 065 606 (13) С1
(51) МПК⁶ G 01 N 30/60, 30/48

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 94006223/25, 21.02.1994

(46) Дата публикации: 20.08.1996

(56) Ссылки: 1. Езрец В.А. и др. Успехи газовой хроматографии, 1978, N 5, с. 77 - 82. 2. Авторское свидетельство СССР N 1099275, кл. G 01 N 30/60, 1984.

(71) Заявитель:

Скопинцев Юрий Петрович,
Бондаренко Михаил Александрович

(72) Изобретатель: Скопинцев Юрий Петрович,
Бондаренко Михаил Александрович

(73) Патентообладатель:

Скопинцев Юрий Петрович,
Бондаренко Михаил Александрович

(54) СПОСОБ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПАРОФАЗНОЙ СМЕСИ

(57) Реферат:

Использование: в аналитической химии.
Сущность изобретения: способ хроматографического разделения парофазной смеси включает введение ее с потоком элюента в хроматографическую колонку, заполненную электропроводящим сорбентом, и создание разности потенциалов

между электродами, расположенными в колонке. Разность потенциалов создают между электродами, расположенными на концах колонки и контактирующими с сорбентом, выполненным из металлов. В качестве металла может быть использован цирконий или скандий. 1 з.п. ф-лы.

R U ? 0 6 5 6 0 6 C 1

R U
2 0 6 5 6 0 6
C 1



(19) RU (11) 2 065 606 (13) C1
(51) Int. Cl. 6 G 01 N 30/60, 30/48

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 94006223/25, 21.02.1994

(46) Date of publication: 20.08.1996

(71) Applicant:
Skopintsev Jurij Petrovich,
Bondarenko Mikhail Aleksandrovich

(72) Inventor: Skopintsev Jurij Petrovich,
Bondarenko Mikhail Aleksandrovich

(73) Proprietor:
Skopintsev Jurij Petrovich,
Bondarenko Mikhail Aleksandrovich

(54) PROCESS OF CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF VAPOR-PHASE MIXTURE

(57) Abstract:

FIELD: analytical chemistry. SUBSTANCE: process of chromatographic separation of vapor-phase mixture includes its injection with eluent into chromatographic column filled with conductive sorbent and formation of difference of potentials between electrodes located in column. Difference of

potentials is formed between electrodes located at ends of column and contacting sorbent produced from metal. Zirconium or scandium may be used in the capacity of this metal. EFFECT: improved efficiency and authenticity of chromatographic separation of vapor-phase mixture. 2 cl

R U
2 0 6 5 6 0 6
C 1

R U
2 0 6 5 6 0 6
C 1

R
C
2
0
6
5
6
0
C
1

C 1
0 6 5 6 0 6 C 1
0 6 5 6 0 6 C 1
RU

Изобретение относится к хроматографическому разделению смеси сорбатов, в частности к увеличению эффективности разделения за счет конструктивных особенностей колонки.

Известен способ регулирования селективности хроматографической колонки с помощью электрического поля [1]. Способ включает введение пробы разделяемой смеси с потоком элюента в стеклянную капиллярную хроматографическую колонку с сорбентом в виде нанесенной на внутреннюю стенку колонки неподвижной фазы. Внутрь капилляра вставлен электрод в виде проволоки, на внешнюю стенку колонки нанесен электропроводящий слой, являющийся вторым электродом. При хроматографическом разделении между этими электродами создают разность потенциалов, приводящую к поляризации как молекул сорбата, так и молекул сорбента.

Способ сложно организовать практически, такая конструкция колонки не дает возможность в значительной мере воздействовать на время удерживания компонентов парофазной смеси при хроматографическом разделении и соответственно эффективно изменять селективность разделения.

Наиболее близким является техническое решение [2] в котором реализуется хроматографическое разделение парофазной смеси с использованием хроматографической колонки, содержащей корпус, заполненный электропроводящим сорбентом, и вспомогательный электрод, соединенные с источником напряжения (поляризации). При этом вспомогательный электрод расположен на поверхности корпуса колонки, обращенной к сорбенту, и отделен от нее диафрагмой, выполненной из материала, обладающего ионной проводимостью, в частности из ионообменной смолы. В качестве электропроводящего сорбента используют активированный уголь СКМ с размером зерна 50-63 мкм.

В известном техническом решении вспомогательный электрод в хроматографической колонке расположен coaxialno электропроводящему сорбенту. Разность потенциалов, которую создают между этими электродами, приводит к появлению градиента поляризующего напряжения в направлении, перпендикулярном движению элюента с разделяемой смесью сорбентов, что является причиной низкой эффективности воздействия электрического поля на селективность разделения хроматографической колонки и соответственно на величину степеней разделения компонентов.

Отличие настоящего способа состоит в том, что разность потенциалов создают между электродами, расположенными на концах колонки и контактирующими с сорбентом, выполненным из металлов. При этом градиент поляризующего напряжения направлен по направлению движения элюента по хроматографической колонке либо противоположен этому направлению при смене полярности разности потенциалов. Такое расположение электродов в хроматографической колонке приводит к возможности эффективного воздействия электрического поля на селективность и

соответственно степень разделения компонентов.

Другое отличие настоящего способа состоит в том, что в качестве электропроводящих сорбентов используют порошкообразные или гранулированные (например, сферические частицы) металлы, проявляющие сорбционную активность. Такими металлами могут быть скандий, цирконий. Модифицирование поверхностной структуры этих сорбентов, формы (от чешуйчатой или пластинчатой до сферической) и размеров частиц, а также изменение их пористости позволяют в широком диапазоне варьировать их удельную поверхность. Эти же факторы дают возможность регулировать плотность заполнения газохроматографических колонок, что приводит к изменению и удельного сопротивления используемого сорбента в колонке. Выбранные в качестве сорбентов металлы проявляют сорбционные и каталитические свойства, то есть обладают достаточно высокой активностью поверхности. Металлы скандий и цирконий имеют низкое удельное сопротивление $\rho = 5,76 \cdot 10^{-7}$ Ом·см и $4,41 \cdot 10^{-7}$ Ом·см соответственно, то есть обладают высокой проводимостью, характерной для металлов. Однако эта величина объемного или кристаллического удельного сопротивления металлов. Величина удельного сопротивления слоя порошков этих металлов в хроматографической колонке с учетом межзеренного сопротивления частиц порошков может меняться в широком диапазоне. При этом вследствие малого кристаллического сопротивления задаваемый приложением внешнего электрического потенциала поверхностный заряд на частицах сорбента пропорционален величине этого потенциала. Коэффициент пропорциональности зависит от величины межзеренного сопротивления, то есть формы, удельной поверхности, пористости частиц сорбента. Такая зависимость поверхностного заряда частиц сорбента, определяющего его сорбционные параметры, от величины (и знака) разности потенциалов, прилагаемой на концах хроматографической колонки, дает возможность достижения высокой селективности разделения многокомпонентной смеси в аналитической хроматографии и получения высокочистых веществ из природных и промышленных объектов в случае препаративного их разделения.

Пример 1. Модельную парофазную смесь равных по объему количеств хлорпроизводных предельных углеводородов: CCl_4 четыреххлористого углерода, $CHCl_3$ хлороформа и $C_2H_4Cl_2$ дихлорметана шприцем объемом 1 мкл вводят в газохроматографическую колонку. В качестве сорбента используют металлический цирконий. Форма частиц сорбента сферическая. Диаметр сфер 0,2-0,4 мм. Сорбент прокален на воздухе при $450^{\circ}C$ в течение часа и затем пропарчен в соляной кислоте. Материал колонки стекло, внутренний диаметр 3 мм, длина 3 метра. На входном и выходном концах колонки впаяны платиновые электроды. Сопротивление

R
C
2
0
6
5
6
0
6
C
1

C 1
0 6 0 6
0 5 6 0
0 6 0 6
R U

сорбента в колонке $3,7 \cdot 10^2$ Ом. Температура колонки 10°C. Объемная скорость газа-носителя гелия 30 мл/мин. Детектор пламенно-ионизационный. Разность потенциалов, подаваемая на концы колонки, 7,8 кВ. Эти условия обеспечивают полное разделение компонентов модельной смеси. Относительные времена удерживания четыреххлористого углерода, хлороформа и дихлорэтана равны 1:1,7:2,5 соответственно. При этом вследствие малого взаимодействия с поверхностью сорбента компоненты выходят в виде узких симметричных пиков, что отражается на величинах степеней разделения компонентов. Так получены степени разделения компонентов. Так получены степени разделения четыреххлористого углерода и хлороформа, хлороформа и дихлорэтана, равные 2,3 и 1,9 соответственно.

Пример 2. Разделение компонентов той же модельной смеси осуществляют на хроматографической колонке, заполненной порошкообразным скандием. Частицы сорбента размером 0,25-0,4 мм имеют пластинчатую форму. Сорбент предварительно подвергают отмыкке и высушивают в вакууме. Заполнение стеклянной колонки длиной 1,2 м и внутренним диаметром 3 мм проводят в инертной атмосфере. Условия разделения смеси аналогичны условиям по примеру 1. Относительные времена удерживания четыреххлористого углерода, хлороформа и дихлорэтана соответственно равны 1:2,3:3,1. Степени разделения четыреххлористого углерода и хлороформа, хлороформа и дихлорэтана равны 2,7 и 2,1 соответственно.

Пример 3. Препаративное хроматографическое разделение смеси диметоксиметана и дихлорметана.

Диметоксиметан $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-O-CH}_3$ и дихлорметан $\text{Cl}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}_2$ имеют близкие температуры кипения, равные 42 и 41 °C соответственно. Эти соединения чрезвычайно трудно разделить методами экстракционной дистилляции и ректификации. При препаративном хроматографическом разделении в режиме непрерывной хроматографической очистки на твердом носителе с нанесенным слоем полигликолевой жидкой фазы достигается необходимая полнота разделения этих

компонентов, но из-за их высокой растворяющей способности в процессе разделения происходит загрязнение соединений фракциями неподвижной жидкой фазы.

5 Разделение смеси проводят на компактной кольцевой хроматографической колонке, представляющей собой модификацию колонки Баркетта (см. патент Великобритании N 1418503, кл. B 01D, от 24.12.75). В устройствах ввода и вывода разделяемых компонентов вмонтированы электроды. В качестве сорбента использован порошкообразный скандий с размером частиц 0,4-1 мм и удельной поверхностью 2,3 м²/г. Суммарный объем сорбента в колонке 15 достигает величины 1,4 дм³. Массовая скорость подачи смеси при таком объеме сорбента составляет 250 мл/час. На электроды подают напряжение 3,7 кВ (на электрод, вмонтированный на входе, подают отрицательный потенциал). Удельное сопротивление сорбента в колонке равно 1,1 Ом•см. Величина полной эффективности разделения 315 теор.тарелок/м, величина ВЭТТ 5,92 см.

20 Таким образом, настоящий способ позволяет увеличить степень разделения трудноразделяемых компонентов парофазной смеси в 7-10 раз по сравнению с прототипом.

Литература

1. Езрец В.А. Гарусов А.В. Вигдергауз М.С. Регулирование селективности хроматографической колонки с помощью электрического поля. В кн. Успехи газовой хроматографии, 1978, N 5, с. 77-82.
2. Авторское свидетельство СССР N 1099275, G 01 N 30/60, 1984.

Формула изобретения:

1. Способ хроматографического разделения парофазной смеси, включающий введение ее с потоком элемента в хроматографическую колонку, заполненную электропроводящим сорбентом, и создание 35 разности потенциалов между электродами, расположенными в колонке, отличающейся тем, что разность потенциалов создаются между электродами, расположенными на концах колонки и контактирующими с сорбентом, выполненным из металлов.
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве металлов используют цирконий, скандий.

50

55

60